

518,722

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004年1月8日 (08.01.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/003065 A1

- (51) 国際特許分類: C08J 9/12 (MIYAZAKI, Hirota) [JP/JP]; 〒416-8533 静岡県 富士市 宮島 9 7 3 番地 Shizuoka (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP2003/008288
- (22) 国際出願日: 2003年6月30日 (30.06.2003) (74) 代理人: 三浦 良和 (MIURA, Yoshikazu); 〒102-0083 東京都 千代田区 麹町 5 丁目 4 番地 クロスサイド麹町 Tokyo (JP).
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ: 特願2002-192344 2002年7月1日 (01.07.2002) JP (81) 指定国 (国内): US.
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): ポリプラスチックス株式会社 (POLYPLASTICS CO., LTD.) [JP/JP]; 〒100-6006 東京都 千代田区 霞が関三丁目 2 番 5 号 Tokyo (JP). (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 宮崎 広隆
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: FOAMED INJECTION MOLDED ITEM AND METHOD OF FOAM INJECTION MOLDING

(54) 発明の名称: 発泡射出成形品及び発泡射出成形方法

(57) Abstract: A foamed injection molded item of high mechanical properties and low surface roughness is obtained by providing a resin composition comprising a polyacetal copolymer resin of 5 min or more crystallization time impregnated with a supercritical fluid as a foaming agent and performing injection molding of the resin composition with the use of a metal mold having at least portion of the cavity side surface thereof constituted of a material of 5 W/m·K or less thermal conductivity.

(57) 要約: 本発明では、結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂に超臨界状態の流体を発泡剤として含浸させた樹脂組成物を、キャビティ側表面の少なくとも一部が5W/m・K以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いて射出成形することにより、機械的物性に優れ、表面粗さの小さい発泡射出成形品が得られる。

WO 2004/003065 A1

明 細 書

発泡射出成形品及び発泡射出成形方法

技術分野

本発明は、超臨界状態の流体を発泡剤に用いて特定のポリアセタール共重合樹脂を発泡射出成形してなる発泡射出成形品及び発泡射出成形方法に関する。

背景技術

最近、安全性、環境問題の見地から、炭酸ガス、窒素等の不活性ガスを発泡剤とする熱可塑性樹脂の発泡成形方法が提案されている。しかし、これらの不活性ガスは樹脂への溶解性が低いため、発泡体のセル径が大きく、不均一になりやすく、外観、機械的強度、断熱性等の点で不十分であった。

米国特許 4 4 7 3 6 6 5 号公報等には、 $2 \sim 25 \mu\text{m}$ の径を有する微細なセルを均一に分散させた発泡成形体の押出発泡成形方法が記載されている。この技術では、まず、加圧下で、不活性ガスを熱可塑性樹脂製シート中に飽和するまで含浸させる。その後、熱可塑性樹脂のガラス転移温度まで熱してから、減圧して、樹脂に含浸しているガスを過飽和状態にして、セル核を生成し、急冷することによって、セルの成長を制御する。または、予め、加圧下で不活性ガスを飽和させた熱可塑性樹脂を加熱溶解して加圧下で賦形したのち、冷却減圧しセル核を生成、冷却してセル径を制御する方法が開示されている。

超臨界状態の窒素を発泡剤として樹脂に溶解させ、発泡成形品を得る射出成形では、樹脂が金型キャビティに充填される途中あるいは充填後に気泡が発生する。

ところが、ポリアセタール樹脂は結晶化速度が速いため、金型に充填される工程中に金型により熱が奪われ、結晶化が進んでしまうと共に樹脂の粘度が上昇してしまう。樹脂の粘度が高くなると、気泡が発生する時に樹脂を排除する為が大

きな力が必要になり、気泡が発生し難くなる。気泡の発生数が少ないと気泡一つの体積が増え、気泡が大きくなり、成形品のセル部分に応力が集中して物性、特に靱性が低下する。

特開平7-126481号公報には、結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂に耐候（光）安定剤を配合した耐候性に優れた射出成形体に関する記載がある。しかし、超臨界状態の流体を発泡体として射出成形して得られた発泡成形体については記載されていない。

又、特開平7-165936号公報には、熱伝導率が $0.002 \text{ cal/cm} \cdot \text{sec} \cdot ^\circ\text{C}$ ($0.84 \text{ W/m} \cdot \text{K}$) 以下の耐熱性重合体からなる断熱層で、金型表面を $0.01 \sim 2 \text{ mm}$ 被覆した金型で、実質的にスキン層のないポリアセタールコポリマー成形体に関する記載がある。しかし、これは通常の射出成形で得られた成形体において融点やスキン層の厚みや歯車の精度に関する記載で、超臨界状態の流体を発泡体として射出成形して得られた発泡成形体に関する発明ではなく、特に発泡体の表面粗さに関する記述や結晶化時間の影響等は記載されていない。

本発明の目的は、ポリアセタール樹脂を使用して、機械的物性に優れ、表面粗さの小さい発泡射出成形品及びその成形方法を提供することである。

発明の開示

本発明者は、超臨界状態の流体を発泡剤として樹脂に含浸させて射出成形する際に、結晶化速度が5分以上であるポリアセタール、例えば炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを3～30重量%含有するポリアセタール共重合体を使用することにより、成形品内に細かい気泡が均一に多数発生し、上記問題を解決できることを見出し、さらには、キャピティ側表面の少なくとも一部が、 $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下の熱伝導率を示す素材からなる金型を用いて上記樹脂を成形すると、成形品の表面粗さが大幅に改善される事を見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち本発明の第1は、結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂(A)に、発泡剤として超臨界状態の流体(B)を含浸させた樹脂組成物を、射出成形してなる発泡射出成形品を提供する。

本発明の第2は、ポリアセタール共重合樹脂(A)が、オキシメチレンユニットを主たる構成単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを3~30重量%含有するものである本発明の第1に記載の発泡射出成形品を提供する。

本発明の第3は、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを与える共重合モノマーが、エチレンオキシド、1,3-ジオキサラン、ジエチレングリコールホルマール、1,3-プロパンジオールホルマール、1,4-ブタンジオールホルマール、1,5-ペンタンジオールホルマール及び1,6-ヘキサジオールホルマールからなる群から選ばれる1種以上である本発明の第2に記載の発泡射出成形品を提供する。

本発明の第4は、ポリアセタール共重合樹脂のメルトインデックスが2~30g/10分である本発明の第1~3のいずれか1項に記載の発泡射出成形品を提供する。

本発明の第5は、流体(B)が窒素及び/又は二酸化炭素である本発明の第1~4のいずれか1項に記載の発泡射出成形品を提供する。

本発明の第6は、金型の少なくとも一部が5W/m・K以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いて射出成形してなる本発明の第1~5のいずれか1項に記載の発泡射出成形品を提供する。

本発明の第7は、結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂(A)に、発泡剤として超臨界状態の流体(B)を含浸させた樹脂組成物を、少なくともキャピティ表面の一部が5W/m・K以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いて、射出成形する発泡射出成形品の成形方法を提供する。

発明を実施するための最良の形態

以下に本発明の実施の形態を説明する。

ポリアセタール共重合樹脂 (A)

本発明において使用するポリアセタール共重合樹脂 (A) は、結晶化時間が5分以上、好ましくは10～60分、特に好ましくは15～30分のものである。

本発明でいう結晶化時間とは、示差走査熱量計 (以下DSCという) を用いて、ポリアセタール共重合樹脂 (A) を200℃で5分間保持した後、10℃/分で152℃まで降温し、152℃で保持したときの、保持開始から結晶化による発熱ピークの頂点までの時間を言い、結晶化時間が短いものほど結晶化速度が速いことを意味する。

ポリアセタール共重合樹脂 (A) の結晶化時間が5分より短すぎると、金型に充填される工程中に金型により熱が奪われ、結晶化が進んでしまうと共に樹脂の粘度が上昇してしまう。樹脂の粘度が上昇すると、気泡が発生する時に樹脂を排除する為に大きな力が必要になり、気泡が発生し難くなる。気泡の発生数が少ないと単位気泡当りの体積が増え、即ち気泡が大きくなり、成形品のセル部分に応力が集中して物性、特に靱性が低下するという問題がある。

本発明に係るポリアセタール共重合樹脂 (A) は、ポリオキシメチレン主鎖中に、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットの3～30重量%を、ランダムに含有させることにより得られる。オキシアルキレンユニットが3重量%より少なすぎると結晶化速度が速すぎ、30重量%より多すぎると結晶化速度が遅すぎて、通常の成形方法では十分に結晶化せず物性等が低下する。

炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを与える共重合モノマーとしては、エチレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 3-プロパンジオールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール、1, 6-ヘキサンジオールホルマール等が挙げられる。これらの共重合モノマーは単独で使用しても、2種以上混合して使用してもよい。

又、上記ポリアセタール共重合樹脂（A）のメルトインデックス（ASTM-D1238により、190℃、2160gの荷重で測定した値（単位：g/10分）。以下MIという。）については、特に限定されないが、成形性の点から2～30g/10分、好ましくは4.5～14g/10分であることが望ましい。MIが2g/10分より小さいと、結晶化速度が遅くても金型キャビティ内での樹脂粘度が高く、発泡が抑制されてしまう。一方、MIが30g/10分より大きすぎると発泡状態は好ましいが、樹脂自身が脆く、また発泡による靱性の低下により、成形品が非常に脆くなり好ましくない。

流体（B）

本発明では、発泡剤として窒素、二酸化炭素、及びこれらの混合物のような流体（B）を超臨界状態で樹脂に含浸させて使用する。窒素では臨界圧力33.5 kg/cm²（3.28 MPa）、臨界温度-147℃であり、二酸化炭素では臨界圧力75.3 kg/cm²（7.38 MPa）、臨界温度31.4℃である。

樹脂の種類によっては、二酸化炭素と窒素を併用する方が、セルを微細化、高セル密度化させやすい。二酸化炭素／窒素の混合比は容量比で95/5～5/95まで、目的に合わせて選択される。

副発泡剤

また本発明では、必要に応じて、発泡を均一にするための副発泡剤として、熱分解により二酸化炭素または窒素を発生する熱分解型発泡剤を、超臨界状態の発泡剤と併用することも可能である。熱分解型発泡剤としてはアゾジカルボンアミド、N、N-ジニトロソペンタテトラミン、アゾピスイソブチロニトリル、クエン酸、重曹等が例示される。副発泡剤の添加量は樹脂100重量部に対して0.001～10重量部である。

整泡剤

本発明では、必要に応じて、セル径を微細にするために、各種整泡剤を樹脂に添加してもよい。整泡剤としては、例えばオルガノポリシロキサンまたは脂肪族カルボン酸およびその誘導体が挙げられる。

オルガノポリシロキサンとしては、ポリジメチルシロキサン、ポリジフェニルシロキサン、ポリメチルフェニルシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン、これらオルガノポリシロキサンをエポキシ基含有化合物、アミノ基含有化合物、エステル結合含有化合物等によって変性した変性オルガノポリシロキサン等が挙げられる。脂肪族カルボン酸およびその誘導体としては、脂肪族カルボン酸、酸無水物、アルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩、フルオロアルカンエステルが挙げられる。脂肪族カルボン酸としては、例えばラウリン酸、ステアリン酸、クロトン酸、オレイン酸、マレイン酸、グルタル酸、モンタン酸等が挙げられ、フルオロアルカンエステル基としては、炭素数3～30のフルオロアルカン基を有するフルオロアルカンエステル基が挙げられ、ステアリン酸、モンタン酸等のフルオロアルカンエステルが挙げられる。これらは二種以上を混合使用してもよい。整泡剤の添加量は樹脂100重量部に対して0.01～10重量部である。

発泡核剤

本発明では、必要に応じて、発泡核剤として無機微粉末や有機粉末を添加してもよい。

無機微粉末としては、例えばタルク、炭酸カルシウム、クレー、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、ガラスビーズ、ガラスパウダー、酸化チタン、カーボンブラック、無水シリカ等が挙げられる。発泡核剤の粒径は100 μ m以下が、好ましくは10 μ m以下、特に好ましくは5 μ m以下である。

発泡核剤の添加量は、樹脂100重量部に対して0.001～10重量部である。

その他の添加物

本発明では、目的に応じて、樹脂に可塑剤、滑剤、安定剤、充填剤、強化材、着色剤等を添加してもよい。

射出成形機ユニット

本発明で使用する射出成形機ユニットは、樹脂に発泡剤を流体で超臨界状態で混練して含浸できるものであれば、特に制限はなく、スクリーインライン式、スクリープリプラ式、プランジャー式などが挙げられる。

射出成形機ユニットでは、ホッパーより樹脂を供給し、樹脂を混練して加熱溶解しながら発泡剤を導入し、溶解樹脂に超臨界状態の発泡剤が含浸された状態の樹脂組成物を形成させる。射出成形機ユニット内は、ノズルまでの圧力及び温度条件が、発泡剤流体の臨界圧力以上および臨界温度以上の超臨界状態で、且つスプル内の樹脂よりも高温、高圧に保たれるようにすることが好ましい。

射出成形機ユニット内で溶解樹脂中に発泡剤を含浸させる方法は特に制限はないが、例えば発泡剤をガス状態で加圧、注入する方法、液体状態の発泡剤をプランジャーポンプ等で注入する方法、超臨界状態の発泡剤を注入する方法等が挙げられる。

射出成形用金型

本発明の射出成形用金型は、特に限定されるものではない。

例えば、ゲート部を除いて、スプル及び必要に応じて設けられるランナの有効径 L_m が、射出成形機ユニットのノズル直径 L_n の $1.0 \sim 1.7$ 倍のような細径スプル及びランナを使用することにより、超臨界状態の発泡剤を樹脂に含浸させた樹脂組成物を、射出成形機ユニットより、金型のスプル、ランナ及びゲートを

経てキャビティ内に充填する際に、スプルやランナ内での発泡を押さえることが可能になる。即ち、射出ユニットから金型内に樹脂組成物が射出された際に圧力が解放され、発泡が開始されるが、この範囲内のスプルやランナを採用すると、圧力の開放部が少ないので、スプルやランナにおいて発泡が促進されない。

本発明では、スプルはランナに接続されていても、ランナを設けず直接ゲートに接続されていてもよい。

本発明では、スプルの径は均一な太さでもよいが、ノズル側の径が細く、ランナ側に向けて、もしくはゲート側に向けて、径が徐々に太くなるようにすることが好ましい。ランナを設ける場合、ランナの径は均一な太さでもよいが、ゲート側に向けて、径が徐々に太くなるようにすることもできる。

本発明では、前述した結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂(A)に、発泡剤として超臨界状態の流体(B)を含浸させた樹脂組成物を、発泡射出成形する場合に、通常のコ型を使用することができるが、金型の少なくとも一部が $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下、好ましくは $4\sim 0.1\text{ W/m}\cdot\text{K}$ の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いることにより、射出成形品の表面粗さ及びそのバラツキの著しく少ない成形品を得ることができる。

このため、例えば金型キャビティ表面が $5\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 以下の熱伝導率を有する材料、例えば耐熱樹脂、特に、耐熱性や充填樹脂との離型性に優れたフッ素樹脂などで被覆された金型を使用することができる。耐熱樹脂を使用して金型表面を被覆する場合には、樹脂層の厚みは $0.01\sim 2\text{ mm}$ 、好ましくは $0.1\sim 1\text{ mm}$ である。金型キャビティの被覆面は、固定型側でも移動型側でも、両者でもよく、更にはそれらの必要な一部でもよい。

樹脂組成物の製造

本発明では、上記樹脂と、必要に応じて、整泡剤、発泡核剤、その他の添加物を射出成形機ユニットのホッパーより同時に添加してもよいし、予めミキサー、混合ロール、ニーダー、ブラベンダー等で熔融混練する方法等で製造しておいてもよい。

熔融状態の樹脂または整泡剤等の添加された樹脂組成物に、発泡剤を加圧下に加えて発泡射出成形用樹脂組成物が得られる。具体的には、例えばポンベに充填された窒素及び／又は二酸化炭素をポンプにより加圧し、必要により昇温して、射出成形機のシリンダー内の熔融樹脂中に供給する。

発泡剤の比率は、樹脂に発泡剤が飽和含浸できる範囲内であり、樹脂の種類、温度、圧力にも依るが、例えば、樹脂 100 重量部に対する発泡剤の比率は、0.01～25 重量部、好ましくは 0.05～20 重量部である。

発泡剤が含浸された樹脂組成物は、射出成形機ユニットのシリンダー内で、例えば、50～350 kg/cm² (4.9～34.3 MPa)、好ましくは 100～300 kg/cm² (9.8～29.4 MPa) ; 90～400℃、好ましくは 100～300℃に保たれる。

また、シリンダー内では、ノズルに近い側で樹脂温度を発泡に適した温度まで低下させたり、あるいは必要に応じて過飽和状態にさせることもできる。

本発明の発泡成形品は、セル（気泡）の平均径が 1～60 μm、好ましくは 1～50 μm であり、セルの最大径が 100 μm 以下、好ましくは 80 μm 以下であり、均一な発泡状態を示し、表面には発泡部が多数現われることなく、滑らかな表面を有する。

特に、金型キャビティの少なくとも一部が 5 W/m・K 以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いることにより、射出成形品の表面粗さが 3 μm 以下、好ましくは 2.0 μm 以下で、更にそのバラツキが 0.3 μm 以下、好ましくは 0.2 μm 以下の成形品を得ることができる。

実施例

以下、実施例により本発明を更に具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によって限定されるものでない。

[実施例 1]

外側に熱（冷）媒を通すジャケットが付き、断面が2つの円が一部重なる形状を有するバレルと、パドル付き回転軸で構成される連続式混合反応機を用い、パドルを付した2本の回転軸をそれぞれ150rpmで回転させながら、トリオキサン100重量部に、共重合モノマーとして1, 3-ジオキサランを6重量部加え、更に分子量調整剤としてメチラルを連続的に供給し、触媒の三フツ化ホウ素をトリオキサンに対して0.005重量%、連続的に添加供給し、塊状重合を行った。

重合機から排出された反応生成物は速やかに破砕機に通しながら、トリエチルアミンを0.05重量%含有する60℃の水溶液に加え触媒を失活した。さらに、分離、洗浄、乾燥後、粗ポリアセタール共重合体を得た。

次いで、この粗ポリアセタール共重合体100重量部に対して、トリエチルアミン5重量%水溶液を4重量%、ペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕を0.3重量%添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、不安定部分を除去した。得られたポリアセタール共重合体は、ヘキサフルオロイソプロパノール-d₂を溶媒とする¹H-NMR測定により、その共重合組成を確認し、又、各末端に対応するピーク面積より総末端基量を定量した。

得られたポリアセタール共重合体100重量部に、安定剤としてペンタエリスリチル-テトラキス〔3-(3, 5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート〕0.03重量部及びメラミン0.15重量部を添加し、2軸押出機にて210℃で熔融混練し、ペレット状のポリアセタール樹脂組成物を得た。この樹脂の結晶化時間は15分、MIは9g/10分であった。

この樹脂を用い、2.0 mm厚みのISOダンベル試験片用の金型で、射出ユニットのシリンダー温度を190℃、金型温度を80℃に設定し、発泡剤として可塑化ユニットに10 MPa、40℃の窒素を注入し、樹脂の計量値を変更しキャビティに注入される樹脂を徐々に減らしながら射出成形を行った。

その結果、発泡成形品の重量は、発泡剤を用いずに同一成形条件で得た未発泡成形品の重量に較べて、10%軽かった（表1において重量減少率と示す。以下同じ。）。引張強さは45 MPa、引張弾性率は880 MPa、引張伸びは60%、流動末端付近の流動直角方向の表面粗さは5.5 μmであり、良好な物性を示していた。又、サンプル5本の物性のバラツキ（最大値－最小値）は、引張強さで3 MPa、引張弾性率で20 MPa、引張伸びは3%と非常に小さく物性が重要である機構部品に十分応用できる。

更に、流動末端付近の流動方向と直角方向の表面粗さ（JIS B0601による十点平均粗さ）は4.5 μm、サンプル5本のバラツキは0.3 μmと小さく、表面粗さを重要視しない機構部品には十分応用できる。一方、任意の標線間で破壊し、その破断面の気泡の状態を確認した所、多数の気泡が発生しており、最大径50 μmの比較的均一な気泡が確認された。

[実施例2]

共重合モノマーの1, 3-ジオキソランの添加量を5重量部に変更した以外は実施例1と同じ重合、成形法で行った。

この樹脂の結晶化時間は約5分、MIは9 g/10分であった。

その結果、金型を十分転写した成形品は10%の重量が減少し、引張強さは42 MPa、引張弾性率は860 MPa、引張伸びは48%であり、良好な物性を示していた。又、サンプル5本の物性のバラツキは、引張強さで4 MPa、引張弾性率で40 MPa、引張伸びは4%と十分に小さく物性が重要である機構部品に応用可能である。

更に、流動末端付近の流動直角方向の表面粗さは4.7 μm、サンプル5本の

バラツキは $0.4\mu\text{m}$ と小さく、表面粗さを重要視しない機構部品には十分応用できる。一方、任意の標線間で破壊し、その破断面の気泡の状態を確認した所、気泡が多く発生しており、最大径 $70\mu\text{m}$ の比較的均一な気泡が確認された。

[実施例 3]

金型キャビティ固定側の表面をデュポン製テフロンシートPFA-500LP（厚み $125\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $0.2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）で覆った以外は実施例 1 と同じ材料、成形法で成形品を得た。その結果、テフロンシートで覆った側の流動末端付近における流動直角方向の表面粗さは $1.5\mu\text{m}$ 、サンプル 5 本のバラツキは $0.1\mu\text{m}$ と小さく、表面粗さを重要視する機構部品にも十分応用できる。

[実施例 4]

金型キャビティ固定側の表面をデュポン製テフロンシートPFA-500LP（厚み $125\mu\text{m}$ 、熱伝導率 $0.2\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ ）で覆った以外は実施例 2 と同じ材料、成形法で成形品を得た。その結果、テフロンシートで覆った側の流動末端付近における流動直角方向の表面粗さは $2.0\mu\text{m}$ 、サンプル 5 本のバラツキは $0.2\mu\text{m}$ と小さく、表面粗さを重要視する機構部品にも十分応用できる。

[比較例 1]

共重合モノマーの 1, 3-ジオキソランの添加量を 3.4 重量部に変更した以外は実施例 1 と同じ重合、成形法で行った。

この樹脂の結晶化時間は約 2 分、MI は $9\text{g}/10\text{分}$ であった。

その結果、金型を十分転写した成形品は 10% の重量が減少し、引張強さは 36MPa 、引張弾性率は 780MPa 、引張伸びは 25% であり、特に伸びが悪く、物性的に問題があった。

又、サンプル 5 本の物性のバラツキは、引張強さで 8MPa 、引張弾性率で 120MPa 、引張伸びは 10% と大きく、このままでは物性が重要である機構部品に応用する事は難しい。更に、流動末端付近の流動直角方向の表面粗さは $8.0\mu\text{m}$ 、サンプル 5 本のバラツキは $0.8\mu\text{m}$ と大きく、表面粗さの影響が全く

関係ない成形品のみの応用に限定されてしまう。

一方、任意の標線間で破壊し、その破断面の気泡の状態を確認した所、気泡が少なく、最大径約150 μ mの大きな気泡が確認された。

[比較例2]

金型キャビティ固定側の表面をデュポン製テフロンシートPFA-500LP（厚み125 μ m、熱伝導率0.2W/m \cdot K）で覆った以外は比較例1と同じ材料、成形法で成形品を得た。

その結果、テフロンシートで覆った側の流動末端付近における流動直角方向の表面粗さは6.0 μ m、サンプル5本のバラツキは0.3 μ mと通常金型部分と比較して小さくなったが充分ではなく、表面粗さの影響が全く関係ない成形品のみの応用に限定されてしまう。

表1

共重合成分		実 施 例				比較例	
		1	2	3	4	1	2
1,3-ジ オクリン	重量部	6	5	6	5	3.4	3.4
オキシフェニエト	重量%	3.6	3.0	3.6	3.0	2.0	2.0
結晶化時間	分	15	5	15	5	2	2
M I	g/10分	9	9	9	9	9	9
融点	℃	160	161	160	161	163	163
重量減少	%	10	10	10	10	10	10
最大気泡径	μ m	50	70	50	70	150	150
引張強さ (バラツキ)	M P a	45 (3)	42 (4)	45 (3)	42 (4)	36 (8)	36 (8)
引張弾性率 (バラツキ)	M P a	880 (20)	860 (40)	880 (20)	860 (40)	780 (120)	780 (120)
引張伸び (バラツキ)	%	60 (3)	48 (4)	60 (3)	48 (4)	25 (10)	25 (10)
表面粗さ (バラツキ)	μ m	4.5 (0.3)	4.7 (0.4)	1.5 (0.1)	2.0 (0.2)	8.0 (0.8)	6.0 (0.3)

産業上の利用可能性

本発明によれば、多数の均一なセル構造を有し、機械的物性に優れ、表面粗さの小さい、ポリアセタール共重合体製発泡射出成形品を得ることができる。

また、金型表面を $5 \text{ W/m} \cdot \text{K}$ 以下の熱伝導率を有する材料で被覆することにより、表面粗さが著しく改善され、その程度は本発明の範囲外の共重合樹脂では達し得ない驚くべき結果であった。

請 求 の 範 囲

1. 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂（A）に、発泡剤として超臨界状態の流体（B）を含浸させた樹脂組成物を、射出成形してなる発泡射出成形品。
2. ポリアセタール共重合樹脂（A）が、オキシメチレンユニットを主たる構成単位とし、炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを3～30重量%含有するものである請求項1記載の発泡射出成形品。
3. 炭素数2以上のオキシアルキレンユニットを与える共重合モノマーが、エチレンオキシド、1, 3-ジオキソラン、ジエチレングリコールホルマール、1, 3-プロパンジオールホルマール、1, 4-ブタンジオールホルマール、1, 5-ペンタンジオールホルマール及び1, 6-ヘキサンジオールホルマールからなる群から選ばれる1種以上である請求項2記載の発泡射出成形品。
4. ポリアセタール共重合樹脂のメルトインデックスが2～30 g/10分である請求項1～3のいずれか1項に記載の発泡射出成形品。
5. 流体（B）が窒素及び／又は二酸化炭素である請求項1～4のいずれか1項に記載の発泡射出成形品。
6. キャビティ側表面の少なくとも一部が5 W/m・K以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いて射出成形してなる請求項1～5のいずれか1項に記載の発泡射出成形品。
7. 結晶化時間が5分以上であるポリアセタール共重合樹脂（A）に、発泡剤として超臨界状態の流体（B）を含浸させた樹脂組成物を、少なくともキャビティ側表面の一部が5 W/m・K以下の熱伝導率を有する材料からなる金型を用いて射出成形する発泡射出成形品の成形方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORTInternational application No.
PCT/JP03/08288**C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT**

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,A	JP 2003-49015 A (Polyplastics Co., Ltd.), 21 February, 2003 (21.02.03), Full text (Family: none)	1-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/12

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08J9/12, B29C45/00, 67/20

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 7-70349 A (ポリプラスチックス株式会社) 1995. 03. 14, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-126481 A (ポリプラスチックス株式会社) 1995. 05. 16, 全文 (ファミリーなし)	1-7
A	JP 7-165936 A (旭化成工業株式会社) 1995. 06. 27, 全文 (ファミリーなし)	1-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 08. 03

国際調査報告の発送日

02.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
 郵便番号100-8915
 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
内田 靖恵

4 J

9553

電話番号 03-3581-1101 内線 3455

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PA	JP 2003-49015 A (ポリプラスチックス株式会社) 2003. 02. 21, 全文 (ファミリーなし)	1-7